

P—O(ester) bonds involving ethyl groups display a wide variety of lengths and conformations. In dipotassium ethyl phosphate, McDonald & Cruickshank (1971) report a bond distance of 1.564 Å and a torsion angle of 25°. In the Mg salt of the diethyl ester, Ezra & Collin (1973) report bond distances of 1.548 and 1.577 Å with torsion angles of 77.6 and 87.4° respectively. In view of the relatively high thermal motion in these compounds, detailed discussion of molecular geometry is not warranted.

In the study of hydrolysis rate *vs* pK_a (Kirby & Varvoglis, 1967), the most reactive compound studied was 2,4-dinitrophenyl phosphate (pK_a 4.07) and the least reactive compound was ethyl phosphate. The relatively high bond order of the P—O(ester) bond indicated by the length of 1.579 (5) Å is consistent with the slow hydrolysis rate of ethyl phosphate.

We thank the MRC for financial support. The figures were drawn by the program *PLUTO* written by Dr W. D. S. Motherwell. All other crystallographic programs were written by G. M. Sheldrick.

References

- CRUICKSHANK, D. W. J. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 677–679.
 EZRA, F. S. & COLLIN, R. L. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1398–1403.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
 KIRBY, A. J. & VARVOGLIS, A. G. (1967). *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 415–423.
 McDONALD, W. S. & CRUICKSHANK, D. W. J. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 1315–1319.
 SHELDRICK, G. M. (1976). *SHELX*. A program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 2751–2753

Mandélate de Phényl-1 Ethylamine

PAR MARIE-CLAIRE BRIANSO

Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie, associé au CNRS, Université Pierre et Marie Curie, T 16, 4 place Jussieu, 75230 Paris CEDEX 05, France

ET MARTINE LECLERCQ ET JEAN JACQUES

Laboratoire de Chimie Organique des Hormones, Collège de France, 5 place Marcelin Berthelot, 75230 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 9 janvier 1979, accepté le 30 mai 1979)

Abstract. $C_8H_{11}N^+ \cdot C_8H_7O_3^-$, orthorhombic, $P2_12_12_1$, $a = 25.602$ (7), $b = 6.874$ (2), $c = 8.401$ (3) Å, $Z = 4$. The structure was solved by direct methods. Full-matrix least-squares refinement converged at $R_w = 0.049$ for all the 1609 observed reflexions. The molecules are linked by hydrogen bonds in columns parallel to the 2_1 axis in the [010] direction.

Introduction. L'étude du sel de l'acide mandélique et de la phényl-1 éthylamine, décrit dans cet article, s'inscrit dans le cadre d'une étude des sels diastéréoisomères utilisés dans le dédoublement des racémiques. Cette étude porte en particulier sur les conditions de la syncristallisation partielle ou totale dans deux sels diastéréoisomères (Leclercq & Jacques, 1975).

Les mesures d'intensité ont été effectuées, sur diffractomètre Philips PW 1100 en utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre et en déduisant un font continu théorique résultant d'une série unique de mesures effectuées en fonction de l'angle θ .

Les positions des atomes de carbone, d'azote et d'oxygène ont été déterminées à l'aide du programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971); celles

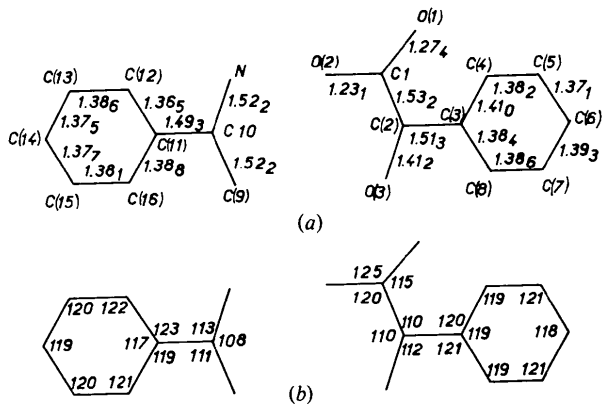


Fig. 1. Longueurs de liaisons (Å) ($\sigma = 0.006$ Å) et angles de valence ($^\circ$) ($\sigma = 0.7^\circ$).

Tableau 1. Paramètres atomiques ($\times 10^4$) et écarts types

	x	y	z	B_{eq} ou B_i (\AA^2)
O(1)	5016 (1)	-679 (4)	4645 (3)	3,7
O(2)	4874 (1)	-3517 (4)	5834 (3)	3,8
O(3)	4435 (1)	-5061 (4)	3252 (4)	4,6
N	418 (1)	7495 (6)	1351 (5)	3,7
C(3)	4036 (2)	-1884 (5)	3015 (5)	3,2
C(1)	4831 (1)	-2398 (6)	4698 (5)	3,0
C(10)	995 (2)	8041 (6)	1429 (5)	3,4
C(11)	1320 (1)	6488 (6)	2178 (5)	3,4
C(12)	1162 (2)	5429 (8)	3465 (7)	4,1
C(2)	4535 (2)	-3041 (6)	3204 (5)	3,4
C(9)	1049 (2)	9952 (7)	2329 (6)	4,4
C(15)	2156 (2)	4876 (9)	2350 (8)	5,7
C(8)	3577 (2)	-2483 (8)	3733 (6)	4,6
C(16)	1825 (2)	6192 (8)	1624 (7)	4,9
C(13)	1491 (2)	4113 (7)	4215 (6)	4,6
C(4)	4034 (2)	-166 (7)	2098 (6)	4,7
C(5)	3573 (2)	847 (8)	1889 (7)	6,0
C(14)	1992 (2)	3857 (8)	3670 (7)	5,1
C(7)	3123 (2)	-1417 (12)	3518 (9)	6,4
C(6)	3116 (3)	266 (10)	2596 (9)	6,5
H(C10)	387 (1)	-819 (5)	548 (4)	1,2 (6)
H ⁺ (N)	475 (1)	-768 (7)	739 (5)	2,0 (9)
H(C9)	363 (1)	-1041 (6)	726 (5)	2,3 (7)
H(C12)	402 (2)	-525 (8)	851 (7)	4,2 (10)
H(C2)	473 (1)	-268 (5)	229 (4)	0,0 (8)
H ⁺ (N)	439 (1)	-776 (5)	642 (4)	0,8 (7)
H(C13)	363 (2)	-331 (8)	999 (6)	3,3 (11)
H ⁺ (C9)	408 (1)	-982 (6)	844 (6)	1,5 (8)
H(N)	465 (1)	-628 (7)	596 (5)	2,2 (8)
H(C5)	354 (2)	212 (10)	89 (9)	5,4 (15)
H(C8)	352 (2)	-356 (13)	461 (9)	5,9 (18)
H ⁺ (C9)	417 (2)	-1099 (8)	691 (6)	2,0 (10)
H(C14)	271 (2)	-310 (11)	929 (9)	3,8 (16)
H(C6)	285 (2)	-54 (10)	271 (8)	9,0 (16)
H(C7)	279 (2)	-198 (9)	395 (7)	4,0 (11)
H(C15)	249 (2)	-471 (8)	678 (6)	3,8 (10)
H(C16)	192 (3)	702 (11)	58 (9)	5,5 (17)
H(C4)	70 (2)	544 (7)	357 (6)	4,2 (8)

des atomes d'hydrogène par série de Fourier différence. Le Tableau 1 donne les paramètres atomiques.*

Discussion. La Fig. 1 (a) et (b) regroupe les valeurs numériques caractérisant la géométrie moléculaire.

Trois atomes d'hydrogène autour de l'atome d'azote montrent le déplacement de l'atome d'hydrogène provenant de l'acide vers la base.

Une liaison hydrogène intramoléculaire entre les atomes O(3) et O(1) ($d = 2,663 \text{ \AA}$) semble fixer la conformation de la molécule d'acide où les atomes d'hydrogène liés à C(12) d'une part et à C(10) d'autre part sont en position décalée par rapport au noyau benzénique. Cette même conformation décalée existe également sur la base (Fig. 2).

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34512: 10 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

L'empilement moléculaire peut être décrit comme une colonne de molécules (A^-, B^+) liées par un réseau de liaisons hydrogène tridimensionnel centré autour de l'axe 2_1 , parallèle à l'axe b [$N \cdots O(2) = 2,831 \text{ \AA}$; $N \cdots O(2) (2_1) = 2,863 \text{ \AA}$; $N \cdots O(1) = 2,843 \text{ \AA}$].

Les forces électrostatiques entre les pôles ($-\text{NH}_3^+$) et ($-\text{COO}^-$) matérialisées par les liaisons hydrogène précédemment décrits rendent la colonne moléculaire très rigide.

Ces colonnes s'ordonnent les unes à côté des autres en respectant les distances de van der Waals moyennes. Ce type d'arrangement est le même que celui que l'on trouve dans d'autres sels de phényl-1 éthylamine précédemment étudiés (Briano, 1976, 1978; Briano & Surcouf, 1978). La Fig. 3 représente la projection de la structure sur le plan (010).

Nous pouvons faire, dès à présent, quelques remarques valables pour les sels dont nous connaissons la structure.

(1) Les structures s'ordonnent toujours en colonnes rigides le long d'un axe binaire hélicoïdal 2_1 autour duquel s'organise le réseau de liaisons hydrogène entre les pôles ($-\text{NH}_3^+$) et ($-\text{COO}^-$).

(2) Les colonnes se disposent côte à côte en respectant les distances de van der Waals moyennes.

Dans tous les cas que nous avons étudiés, les colonnes s'assemblent en plans; chaque plan contient donc deux translations de réseau. A leur tour, ces plans moléculaires s'assemblent soit par translation (système monoclinique $P2_1$), soit à l'aide d'un axe binaire hélicoïdal 2_1 perpendiculaire au plan moléculaire (système orthorhombique $P2_12_12_1$).

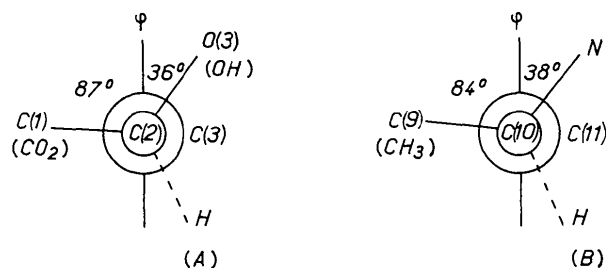


Fig. 2. Représentation de Newman suivant la liaison $C^*-C(\varphi)$ de la molécule de base.

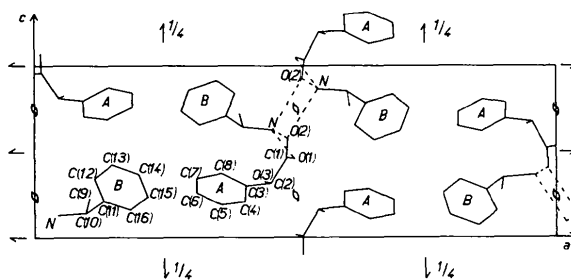


Fig. 3. Projection de la structure sur le plan (010).

On pourrait également envisager l'assemblage des colonnes entre elles à l'aide d'un axe An parallèle à l'axe 2_1 , qui est l'axe de la colonne; si nous n'envisageons qu'un réseau P , par exemple, le degré n de l'axe An doit être un multiple de celui de l'axe 2_1 , et le groupe doit conserver ce dernier. Les groupes $P4_1$ et $P6_1$ répondent de ce critère.

(3) Le paramètre b qui caractérise la dimension de la colonne varie dans tous les sels étudiés entre 5,8 et 6,9 Å. Ce paramètre, de valeur constante, est lié au réseau de liaisons hydrogène, entre molécules de base et d'acide, organisé autour de l'axe 2_1 .

Les molécules d'acide et de base se placent autour des atomes d'azote et d'oxygène du groupement

($-\text{COO}$)⁻ ainsi fixés, en respectant les distances moyennes de van der Waals.

Références

- BRIANSO, M. C. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 3040–3045.
 BRIANSO, M. C. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 778–781.
 BRIANSO, M. C. & SURCOUF, E. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 679–680.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
 LECLERCQ, M. & JACQUES, J. (1975). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 2052–2056.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 2753–2755

1,2-Dihydro-3H-pyrazolo[3,4-b]pyridin-3-one

BY Z. URBAŃCZYK-LIPKOWSKA, J. W. KRAJEWSKI AND P. GLUZIŃSKI

Institute of Organic Chemistry, Polish Academy of Sciences, ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa, Poland

AND K. STADNICKA AND Ł. LEBIODA

Institute of Chemistry, Jagiellonian University, ul. Krupnicza 41, 30-060 Kraków, Poland

(Received 15 November 1978; accepted 9 July 1979)

Abstract. $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}$, $M_r = 135.13$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 7.976$ (2), $b = 6.635$ (2), $c = 11.362$ (3) Å, $\beta = 105.04$ (2)°, $V = 567.6$ Å³, $Z = 4$, $D_m = 1.52$ Mg m⁻³ (by flotation), $\mu(\text{Cu } K\alpha) = 0.94$ mm⁻¹. The structure was solved by direct methods. The final R and R_w were 0.045 and 0.058 for 1003 independent reflections measured on the diffractometer. All non-hydrogen atoms of the molecule lie approximately in one least-squares plane. The π -electron delocalization in the pyrazolone ring is similar to that observed in peptide bonds. Two types of rather strong intermolecular hydrogen bonds between the carbonyl O and the two imino groups were found.

Introduction. The title compound was synthesized by cyclization of methyl α -chloronicotinate with hydrazine (Sehikawa, Nishie, Tono-oka, Tanaka & Kakimoto, 1973). The crystal structure investigations were undertaken to obtain structural information about the conformation of the compound. Similar compounds substituted at the C(6) position by methyl or phenyl groups have been synthesized (Balicki, Kaczmarek & Nantka-Namirski, 1976) in order to obtain new heterocyclic compounds possessing cytotoxic activity. The compound under investigation may serve as a good model molecule for the compounds mentioned above.

The crystals were obtained from an ethanol solution by slow evaporation. The crude unit-cell parameters and the space group were determined from rotational and Weissenberg photographs. Reflection intensities were collected on a CAD-4 automatic diffractometer (SLAF & BS, Jagiellonian University, Kraków) using the $\omega/2\theta$ scan technique up to $2\theta_{\text{max}} = 120^\circ$. The back-

Table 1. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and B_{eq} values with standard deviations in parentheses

	x	y	z	B_{eq} (Å ²)*
N(1)	8057 (2)	1805 (2)	3222 (1)	3.24 (7)
N(2)	8903 (2)	3096 (2)	4144 (1)	2.96 (7)
C(3)	8764 (2)	2504 (3)	5243 (2)	2.66 (7)
C(4)	7284 (2)	-801 (3)	5769 (2)	3.05 (8)
C(5)	6439 (3)	-2472 (3)	5190 (2)	3.48 (9)
C(6)	6140 (3)	-2677 (3)	3923 (2)	3.62 (9)
N(7)	6620 (2)	-1351 (2)	3191 (2)	3.55 (7)
C(7a)	7458 (2)	249 (3)	3781 (2)	2.74 (7)
C(8)	7818 (2)	623 (3)	5035 (2)	2.55 (7)
O	9361 (2)	3484 (2)	6221 (1)	3.36 (6)

Bonding H-atom coordinates ($\times 10^3$)

H(N1)	850 (5)	171 (4)	238 (3)
H(N2)	927 (4)	426 (4)	398 (2)

* Calculated from anisotropic thermal parameters (deposited).